

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-063823

(43)Date of publication of application : 29.02.2000

(51)Int.Cl.

C09K 11/64

(21)Application number : 10-247814

(71)Applicant : RIIDO:KK

(22)Date of filing : 18.08.1998

(72)Inventor : BAKU HEIBON  
SUMIDA YUKIO

(54) STRONTIUM ALUMINATE LUMINOUS BODY HAVING HIGH BRIGHTNESS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a strontium aluminate luminous body which shows a rich multi-color property and a greatly improved, chemically stable high-brightness and long-afterglow.

SOLUTION: A luminous body having a high brightness contains a strontium aluminate mother crystal belonging to the monoclinic system or the orthorhombic system which generally has the formula:  $(\text{Sr}_{1-m}\text{Eu}_m)_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$  or  $(\text{Sr}_{1-m-k}\text{Eu}_m\text{Dy}_k)_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$  (wherein m and k are each a value within the range of  $0 \leq m \leq 0.1$ ,  $0 < k < 0.1$ ).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3268760

[Date of registration] 18.01.2002

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right] 18.01.2005

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The high brightness ulmin acid strontium luminous object characterized by an empirical formula including the ulmin acid strontium mother crystal of the monoclinic system expressed with Sr<sub>2</sub> aluminum 6O<sub>11</sub>.

[Claim 2] The high brightness ulmin acid strontium luminous object characterized by an empirical formula including the ulmin acid strontium mother crystal of the orthorhombic system expressed with Sr<sub>2</sub> aluminum 6O<sub>11</sub>.

[Claim 3] The high brightness ulmin acid strontium luminous object characterized by an empirical formula containing the monoclinic-system ulmin acid strontium expressed with 2 (Sr<sub>1</sub>-m Eum) aluminum 6O<sub>11</sub> (numeric value with which m is satisfied of the range of  $0 < m < 0.03$  among a formula.).

[Claim 4] The high brightness ulmin acid strontium luminous object characterized by an empirical formula containing the orthorhombic-system ulmin acid strontium expressed with 2 (Sr<sub>1</sub>-m Eum) aluminum 6O<sub>11</sub> (numeric value with which m is satisfied of the range of  $0.05 < m \leq 0.1$  among a formula.).

[Claim 5] An empirical formula is 2 (Sr<sub>1</sub>-m-k Eum Dyk) aluminum 6O<sub>11</sub> (m and k consist of a numeric value with which it is satisfied of the following range, respectively among a formula.).

$0 < m \leq 0.10 < k \leq 0.1$

The high brightness ulmin acid strontium luminous object characterized by coming out and including the monoclinic system and orthorhombic-system ulmin acid strontium which are expressed.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About an ulmin acid strontium luminous object with new high brightness high-persistence, in more detail, this invention is excellent in weatherability, by indoor, the outdoors, and excitation according [ in / further / dark places, such as underwater, ] to high-speed particle energies, such as an electron ray, an X-ray, ultraviolet rays, the lights, or those plurality, has high brightness and long lasting afterglow nature, and relates to the new ulmin acid strontium luminous object especially whose brightness and afterglow nature improved by leaps and bounds.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although a fluorescent substance points out what particle energy, an X-ray, light, etc. are excited by a certain external stimulus, and emits light, even after suspending excitation, the emitter of the afterglow nature (long lasting) which can maintain luminescence succeeding is called a "luminous object" here. In such a luminous object, although it is interesting from viewpoints, such as energy saving and new energy, and multiple-colorizing and high brightness-ization are attained with diversification and advanced features of a display, weatherability, chemical stability, etc. are called for strongly still more practical.

[0003] As an inorganic luminous object, the emitter of a sulfide system and oxide systems, such as a strontium aluminate, is reported until now. The S:Bi(calcium, Sr) 3+ fluorescent substance of blue luminescence, the ZnS:Cu3+ fluorescent substance of yellowish green luminescence, the S:Cu (Zn, Cd) fluorescent substance of red luminescence, etc. are known by the sulfide system fluorescent substance.

[0004] Since it is lacking in chemical stability, S (calcium, Sr) fluorescent substance which carried out activation of the Bi has the low repeatability in composition, and since brightness and the decay characteristic are not enough, either, it has come to be put in practical use. Moreover, S (Zn, Cd) fluorescent substance which carried out activation of the Cu contains Cd which is a toxic substance, and since brightness and the decay characteristic are also inadequate, it is hardly used by current. Although there are troubles, such as ultraviolet rays decomposing easily and, carrying out melanism of the ZnS fluorescent substance which carried out activation of the Cu in air (especially high humidity) on the other hand, taking advantage of the cheap advantage, it is indoors used as a dial face, an evacuation leading sign, etc. of a current clock.

[0005] the potash nepheline expressed with the chemical formula  $\text{AAI } 2\text{O}_4$  (it is here and A consists of magnesium, calcium, strontium, and barium.) by which activation was carried out by the europium as an oxide system fluorescent substance on the other hand, for example -- a relative -- there is an alkaline earth aluminate of structure. Moreover, it is already Journal of Electrochemical Society and 118 volume 6 that this shows afterglow nature. Number 930 It is indicated in the page (1971). Subsequently, Japanese patent 2,543,825th In a number (October 16, 1996), it is  $\text{AAI } 2\text{O}_4$ . The afterglow nature oxide emitter which added the dysprosium of the isomorphism expressed is shown, and becoming high brightness further is reported.

[0006] It aims at development of the fluorescent substance for luminescent screens. In JP,58-213080,A (1983) Chemical formula  $\text{Al-m Eum Alq O1.5 q+1}$  (A in a formula) The strontium permuted from strontium, or a maximum of 25-mol % of calcium, and m and q  $0.00 \leq m \leq 0.1$  And  $2 \leq q \leq 5$  Existence of the aluminate fluorescent substance of the presentation equivalent to the numeric value of the range is indicated, and this is a crystal phase which consists of orthorhombic system (unit lattice:  $a=24.75$  \*\*,  $b=4.88$  \*\*,  $c=8.47$  \*\*). This fluorescent substance is developed for the purpose of an improvement of luminescence brightness, and practical afterglow nature is inadequate, judging from the data of the life time of fluorescence.

[0007] moreover, Smets \*\* -- a treatise, Journal of Electrochemical Society, and 136 In a volume, No. 7, and 2119 - 2123 pages (1989) SrO-aluminum 2O3 4 SrO-aluminum 2O3 of known [ system ], 3 SrO-aluminum 2O3, SrO-

aluminum 2O<sub>3</sub>, 4SrO and 7aluminum 2O<sub>3</sub>, and SrO and 6aluminum 2O<sub>3</sub> In addition 4SrO(s) and 7aluminum 2O<sub>3</sub> They are similar 2SrO(s) and 3aluminum 2O<sub>3</sub> structurally. It is reported that it exists. the orthorhombic system with these same -- characteristic attachment \*\* and 2SrO<sub>3</sub> and 3aluminum 2O<sub>3</sub> a unit lattice --  $a=22.13$  \*\*,  $b=4.88\text{\AA}$ , and  $c=8.42\text{\AA}$  -- it is -- 4SrO and 7aluminum 2O<sub>3</sub> It is reported that unit lattices are  $a=24.785\text{\AA}$ ,  $b=4.886$  \*\*, and  $c=8.487$  \*\*.

[0008] In U.S. Pat. No. 5,376,303 (December 27, 1994) A general formula is  $\text{AO-a(aluminum1-b Bb)}_2\text{O}_3\text{cLn}$  (among those,  $0.5 \leq a \leq 10.0$ ,  $0 < b \leq 0.5$ ,  $0 < c \leq 0.2$ , and AO). : The oxide chosen from the group of MgO, CaO, SrO, and ZnO and Ln have reported the research of a high-persistence alkaline earth aluminate emitter which carried out activation by Eu<sup>2+</sup> expressed with at least one kind of rare earth metallic element chosen from the group of Pr, Nd, Dy, and Tm besides Eu.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The known emitter mentioned above differs in chemical composition, and by it, this invention is rich in a polychroism and offers the new ulmin acid strontium luminous object whose stable high brightness high-persistence improved by leaps and bounds still more chemically.

[0010] When it explains still more concretely, this invention persons are SrO-aluminum 2O<sub>3</sub> described until now. In a system, the knowledge of the new molecular entity of the presentation which consists of Sr:aluminum=1:3 (mole ratio) further, and Sr<sub>2</sub> aluminum 6O<sub>11</sub> being compoundable is carried out, and this invention is completed. This is the crystal phase which can carry out characteristic attachment as monoclinic system, and is 395nm. It is the purple-blue color emitter which shows the maximum luminescence peak near. Moreover, to the above-mentioned emitter, by the activation of the rare earth elements more than a kind etc., the invention of that brightness and a luminescence life improve by leaps and bounds and the emitter which can control the maximum luminescence wavelength by presentation control further was expected, and various synthetic experiments were conducted.

[0011] The crystallinity of introduction and the above-mentioned monoclinic system phase, and in order to improve particle shape and magnitude further, the experiment which added several sorts of flux, such as a way acid and an ammonium chloride, was repeated. Consequently, it is H<sub>3</sub> BO<sub>3</sub> to Sr<sub>2</sub> aluminum 6O<sub>11</sub> of monoclinic system. Or B-2 O<sub>3</sub> In the added system of reaction, it found out that the new phase which can carry out characteristic attachment as orthorhombic system, and Sr<sub>2</sub> aluminum 6O<sub>11</sub> were compounded. In addition, this phase is 490nm. The knowledge of being a bluish green color emitter with the maximum luminescence wavelength was carried out. On the other hand, when activation of Eu<sup>2+</sup> was carried out to Sr<sub>2</sub> aluminum 6O<sub>11</sub> which is a monoclinic system phase, it turned out that the crystal system changes to a prismatic crystal. This is not concerned with whether boric acid exists in the system of reaction. Moreover, it is dependent on the addition of Eu<sup>2+</sup>, and the luminescent color is 490nm. A bluish green color to 515nm It was shown clearly that it changes to yellowish green.

[0012] said Smets \*\* -- a treatise -- setting -- SrO-aluminum 2O<sub>3</sub> B-2 O<sub>3</sub> [ little to the system of reaction ] Or H<sub>3</sub> BO<sub>3</sub> if it adds -- 4SrO and 7aluminum 2O<sub>3</sub> 2SrO(s) and 3aluminum 2O<sub>3</sub> of resemblance of structure It is reported that it is compounded. Although the crystal structure connected while all are crystallized to orthorhombic system and the oxygen acid polyhedron of tetrahedron 4 coordination and octahedron 6 coordination shares top-most vertices or \*\* is shown, it is Kristallografiya, 25 volumes, and 938-943. Page (1980 year) It is the crystal structure which is different in accuracy as reported. There is a frame which consists of a fundamental sub-lattice, and how to pile up a sub-lattice by change of a small portion of presentations differs as such a description is illustrated by BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> which consists of the ignition-magneto plan cutting tool mold crystal structure. Consequently, aluminum 2O<sub>3</sub> It changes and is Fe 2O<sub>3</sub>. It can be predicted as a thing equipped with the optical property which is completely different so that magnetism may change so that it may be well-known by the system.

[0013] Incidentally the prismatic crystal phase which added the boric acid of a minute amount to the monoclinic system phase, and was obtained by this invention Smets since it has the lattice constant of  $a=24.719$  \*\*,  $b=4.899\text{\AA}$ , and  $c=8.518\text{\AA}$  \*\* -- by passing through a different synthetic process from a technique Chemical composition is newly Sr<sub>2</sub> aluminum 6O<sub>11</sub>. The crystal structure a Difference in the magnitude of a shaft (2-3 \*\*) It was identified being the layer system to which the layer which consists of an AlO<sub>4</sub> 4 coordination tetrahedron which shares top-most vertices and is connected between the layers of the AlO<sub>6</sub> 6 coordination octahedron which shares \*\* and is connected is piled up as it argued about the detail of structure. Thus, by control of a synthetic process, the crystal structure changed and it has predicted in materials design for control of the improvement of luminescence wavelength, brightness, and afterglow nature, thermal resistance, a water resisting property, and other properties to be attained as physical properties.

[0014]

[Means for Solving the Problem] Generally an empirical formula the high brightness ulmin acid strontium luminous object of this invention obtained by the place mentioned above (Sr<sub>1-m</sub> Eum)<sub>2</sub> aluminum 6O<sub>11</sub> (1) (however, m and k

consist of a numeric value with which are satisfied of  $0 \leq m \leq 0.1$  and  $0 < k \leq 0.1$  among a formula.) Or an empirical formula (Sr<sub>1-m</sub>-k Eum Dyk) 2 aluminum 6O11 (2) It is characterized by including the ulmin acid strontium mother crystal belonging to the monoclinic system or orthorhombic system expressed.

[0015] As stated until now, although the presentation and structure of the ulmin acid strontium luminous object concerning this invention were sensitive to production conditions, it carried out the knowledge of it being possible to realize predetermined brightness as shown in the following examples, high-persistence, and the luminescent color by carrying out precision control of the production conditions. When adding boric acid especially, the 1st baking is compounded without boric acid, \*\*\*\* which consists of monoclinic system is compounded, and if the boric acid which acts as flux at the time of the 2nd baking is added, the new luminous object which consists of orthorhombic system of high brightness and high-persistence most will be obtained.

[0016] [Embodiment of the Invention] For the high brightness high-persistence ulmin acid strontium luminous object of this invention, a general formula is the above-mentioned formula (1) as a parent constituent. Or the above-mentioned formula (2) The ulmin acid strontium mother crystal which has a configuration is included. However, the above-mentioned formula (1) Inside and  $m = 0$  At the time Sr<sub>2</sub> aluminum 6O11 (1-1) It becomes the compound which expresses with a chemical formula. This belongs to monoclinic system and a lattice constant is  $a = 15.579\text{\AA}$ ,  $b = 8.462\text{\AA}$ ,  $c = 8.789\text{\AA}$ ,  $\beta = 93.48^\circ$ , and  $V = 1156.51\text{\AA}^3$ . It crystallizes. Furthermore, when adding and re-calcinating boric acid to this monoclinic system phase, a prismatic crystal phase with the lattice constant of  $a = 24.719\text{\AA}$ ,  $b = 4.899\text{\AA}$ , and  $c = 8.518\text{\AA}$  deposits, and design control of luminescence wavelength is newly made to improvement in afterglow brightness, and a list. for example, the maximum luminescence wavelength -- 395nm from -- it is possible to make it change to a 490nm emitter.

[0017] boric acid -- 0.1 - 0.5 wt% -- the mixed phase which the rate of a prismatic crystal phase and a monoclinic system phase will become from about 50% if it adds and calcinates is obtained, and if 1 wt% is added and calcinated, a prismatic crystal phase will come to occupy 80% or more. Furthermore, if the rate of a prismatic crystal increases and it becomes more than 3 wt% as the addition of boric acid is increased, the single phase of Sr<sub>2</sub> aluminum 6O11 of a prismatic crystal can be obtained. When it calcinates without adding boric acid, depending on the addition of a europium, the change of crystal system to a prismatic crystal from a monocline phase is accepted. In addition to [ in the addition m of a europium ] a monoclinic system phase at  $0.03 \leq m \leq 0.05$ , only a monoclinic system phase comes to be intermingled in 0.03 mols or less, and a little prismatic crystal phase turns into a single phase of a prismatic crystal phase in  $m > 0.05$ .

[0018] For the luminescent color, in the case of a monoclinic system phase, the maximum luminescence wavelength is 515nm. The maximum luminescence wavelength is 490nm as it changes to a prismatic crystal phase to becoming the yellowish green which is near. It changes to the bluish green color used as the neighborhood. therefore, the thing for which the mixed rate of a prismatic crystal phase and a monoclinic system phase is controlled to arbitration -- the luminescent color -- 490nm from -- 515nm It becomes possible to obtain the emitter changed free.

[0019] Although the emitter which consists of a prismatic crystal phase is obtained when boric acid is used as flux, depending on many elements, such as a relative content ratio of boric acid and rare earth elements, and a production process, the crystal system and the luminescent color of a crystal phase change delicately. The presentation range where a single prismatic crystal phase is obtained is limited to the specific narrow range, as shown in an example etc. When the rate of a prismatic crystal phase exceeds 80%, the luminescent color is mainly 490nm. Although it becomes the bluish green color made into a core, when the rate of a monoclinic system phase changes, it is 490-515nm. The emitter in the range can be designed.

[0020] In the case of beyond 3 wt%, the more stable luminescent color (bluish green color) is easy to obtain the addition of boric acid to the total amount of a start raw material. On the other hand, less than [ 3 wt% ], the mixed phase of a monoclinic system phase and a prismatic crystal phase forms, and the situation that the luminescent color changes with the elapsed time after excitation gradually is realized. For example, the luminescent color immediately after excitation is 513nm. It is 490nm if about 30 seconds pass, although it is neighboring yellowish green. It is emitting light in a neighboring bluish green color etc. Anyway, a part of crystal phase can be changed from monoclinic system to orthorhombic system only by adding 0.1 wt% boric acid to a start raw material, and the different luminescent color can be obtained. According to the experimental result which completes this invention and which went to accumulate, it turned out that the existence of the boric acid in the system of reaction is very sensitive to the crystal structure (it expresses as a difference in the symmetric property of a crystal) of the crystal to generate.

[0021] the value of said m which has determined the concentration of Eu<sup>2+</sup> by which activation is carried out to a high brightness high-persistence ulmin acid strontium luminous object --  $0 < m \leq 0.1$  -- desirable -- it is suitable that it is in

the range of  $0.001 < m \leq 0.06$  --  $0.0001$  In the following, there is a fault from which there are few amounts of ion used as an emission center, and the target luminescence brightness is not obtained. Moreover,  $0.1$  In the big  $m$  value to exceed, since compounds other than the object are made or the oxide of a raw material remains while "concentration quenching" accompanying the interaction between emission center ion happens, the brightness of the obtained luminous object falls remarkably. The amount of  $\text{Eu}^{2+}$  used as an emission center also affects a crystalline form and the luminescent color in addition to the brightness of a luminous object. especially --  $\text{Eu}$  and boric acid -- change of the relative content of boric acid and a content influences a crystalline form and the luminescent color delicately with or ( $\text{Eu}+\text{Dy}$ ).

[0022] the addition of a coactivator --  $0.0001 \leq k \leq 0.1$  -- desirable -- The range of  $0.001 \leq k \leq 0.05$  is suitable. If two or more rare earth elements are shared especially, the effectiveness of high brightness high-persistence will become large.

[0023] As flux used for the baking reaction for obtaining a bluish green color emitter, boric acid is the most desirable. However, when boric acid is added, the maximum luminescence wavelength is  $490\text{nm}$ . It is more desirable to avoid to use boric acid, in order to obtain an emitter with other luminescent color, since it will be fixed near. As stated above, the crystal structure of the ulmin acid strontium obtained will change with existence of boric acid. Even if the phase of the orthorhombic system which added boric acid and was obtained is the same chemical composition, it is considered to be different perverted structure from a monoclinic system phase. if boric acid is used for an excess (for example, more than  $18\text{wt}\%$ ) -- a part -- a glass phase generates and luminescence brightness and afterglow nature are spoiled notably. Luminescence brightness and afterglow nature can be raised with the boric acid (about  $3-8\text{wt}\%$ ) of optimum dose.

[0024] The high brightness high-persistence ulmin acid strontium luminous object of this invention is an electron ray, the plasma, and  $200-450\text{nm}$ . Thermoluminescence (fluorescence) is shown when carrying out heating temperature up of the luminous object concerned beyond a room temperature or a room temperature after excitation by the ultraviolet rays of the range, the lights, or those plurality.

[0025] The luminous object obtained in this invention is eclipse \*\*\*\*\* with a characteristic as the description in the monoclinic system and orthorhombic system which consist of chemical composition of  $\text{Sr}/\text{aluminum}=1/3$  (mole ratio), and shows high brightness high-persistence by optimization of process conditions.

[0026] The high brightness high-persistence ulmin acid strontium luminous object concerning this invention is compoundable as follows. First, the main raw material of a luminous object is supplied in the form of salts, such as a strontium carbonate which can serve as oxide easily by the compound which generally contains the compound containing  $\text{Sr}$  element, the compound containing aluminum element, the compound containing  $\text{Eu}$  element of an activator, and  $\text{Dy}$  element, i.e., the oxide containing these elements, and its baking, a strontium nitrate, and a chloride. And said empirical formula (1) Or (2) Carry out weighing capacity to accuracy so that you may become the presentation range, and let what was enough mixed by wet or dry type be raw material powder.

[0027] Subsequently, this mixed powder What carried out application-of-pressure molding by the pressure to  $1000\text{kg}/\text{cm}^2$  is arranged in heat-resistant reaction containers, such as aluminum crucible, and is calcinated once or more in the reducing atmosphere of hydrogen content inert gas on  $1000-1500$  degrees  $\text{C}$  and the conditions of  $2-10$  hours. Moreover, in case baking is repeated twice or more and performed, although among air is available for the 1st baking, it is necessary to surely perform it in reducing atmosphere in the last baking process. In adding boric acid, the monoclinic-system product beforehand obtained without boric acid is ground finely, and it mixes and re-calcinates the boric acid of optimum dose after that. By these, an expected luminous object is obtained as a powdered product.

[0028] About the obtained luminous object, it is  $30$  micrometers with a ball mill etc. about this, for example. It grinds below, homogeneity mixing of this is carried out so that a luminous object and an ester monomer may be equivalent to  $1:2$  by the weight ratio with an ester monomer, subsequently to this, an initiator can be added, it can fabricate in the shape of a sheet, and a polymerization can be performed.

[0029]

[Example] An example is shown below and this invention is explained to it in more detail.

[Example 1] Monoclinic-system  $\text{Sr}_2$  aluminum  $6\text{O}11$  [a table 1]

		組成式	SrCO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
実施例1		Sr <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	9.842	10.196		
実施例3-1	m=0.005	(Sr <sub>0.995</sub> Eu <sub>0.005</sub> ) <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	9.793	10.196	0.058	
実施例3-2	m=0.01	(Sr <sub>0.99</sub> Eu <sub>0.01</sub> ) <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	9.744	10.196	0.116	
実施例3-3	m=0.025	(Sr <sub>0.975</sub> Eu <sub>0.025</sub> ) <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	9.596	10.196	0.293	
実施例3-4	m=0.05	(Sr <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> ) <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	9.35	10.196	0.586	
実施例4	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 5wt%	(Sr <sub>0.987</sub> Eu <sub>0.05</sub> Dy <sub>0.08</sub> ) <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	9.714	10.196	0.586	0.099
比較例1	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 5wt%	Sr <sub>0.995</sub> Eu <sub>0.005</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9.793	6.797	0.058	
比較例2	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 5wt%	Sr <sub>0.987</sub> Eu <sub>0.05</sub> Dy <sub>0.08</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9.714	6.797	0.058	0.099

[0030] SrCO<sub>3</sub> which is raw material powder, and aluminum 2O<sub>3</sub> Weighing capacity was carried out to the predetermined ratio shown in the term of the example 1 of a table 1, distilled water of optimum dose was added and wet blending was carried out with the ball mill for 20 hours. 100 Fill up a metal mold molding machine with the mixed powder dried by \*\*, and it is 1000 kg/cm<sup>2</sup>. It cast by the load to disc-like [ with a diameter / phi / of 40mm ]. Subsequently, this has been arranged to alumina crucible and it calcinated at 1400 degrees C among 3% hydrogen content argon gas air current for 2 hours using the electric furnace. An alumina mortar grinds finely and the sample collected by annealing in a furnace is 1000kg/cm<sup>2</sup> by the above-mentioned metal mold molding machine again. After casting by the load, re-baking was given on these first conditions.

[0031] The obtained sintered compact was ground using the alumina pestle and the mortar, and the powder X diffraction was presented with it. Indexing was possible as a single phase with which chemical composition Sr<sub>2</sub> aluminum 6O<sub>11</sub> belongs to monoclinic system by the powder X-ray diffraction pattern. The lattice constant for which it asked by count becomes a= 25.386Å, b = 5.193 Å, c=8.789 \*\*, and Beta=93.48 degree. Moreover, it was able to be found with V= 1156.51 \*\*<sup>3</sup>. (a) of drawing 1 It carries out and the excitation spectrum of a sample is shown. Moreover, 246nm It is (b) of drawing 1 about the emission spectrum of the sample excited by ultraviolet rays. It is shown. The peak which gives the maximum luminescence reinforcement from drawing is 395nm. It turned out that it is located near.

[0032] [example 2] monoclinic system phase Sr<sub>2</sub> aluminum 6O<sub>11</sub> compounded by 6Oorthorhombic-system Sr<sub>2</sub> aluminum<sub>11</sub> example 1 -- fine -- grinding -- crystal growth -- expecting -- as flux -- boric acid -- 3 wt% -- after adding, baking was performed at 1400 degrees C among 3 % hydrogen content argon gas for 2 hours. The powder X-ray diffraction pattern by the CuK alpha rays of the sample obtained by drawing 2 is shown. Indexing was possible for this as orthorhombic system, and it became a lattice constant, a=24.719 \*\*, b=4.899 \*\*, and c=8.518 \*\*. Moreover, V= 1031.516 Å unit-cell volume 3 It was able to be found.

[0033] Smets shown previously \*\* -- a treatise -- setting -- SrO-aluminum 2O<sub>3</sub> B-2 O<sub>3</sub> little in a system Or H<sub>3</sub> BO<sub>3</sub> if it adds -- 4SrO and 7aluminum 2O<sub>3</sub> 2SrO(s) and 3aluminum 2O<sub>3</sub> to which structure is similar Being compounded is reported. these -- each -- orthorhombic system -- it is -- a lattice constant and the unit-cell volume -- 2SrO and 3aluminum 2O<sub>3</sub> a case -- a=22.13 \*\*, b=4.884 \*\*, c= 8.42Å, and V=910.06Å<sup>3</sup> it is -- 4SrO and 7aluminum 2O<sub>3</sub> it is -- a= 24.785Å, b= 4.886Å, c= 8.487Å, and V= 1027.77 \*\*<sup>3</sup> It has become. Therefore, especially the data of chemical composition Sr<sub>2</sub> aluminum 6O<sub>11</sub> obtained in the experiment about the example of this invention are [ the thing of the above-mentioned paper, and ] a. Judging from the die length of a shaft differing, it can guess that it is what consists of the crystal structure from which the number of the AlO<sub>4</sub> 4 coordination tetrahedral layers which share the AlO<sub>6</sub> 6 coordination octahedral layer and top-most vertices which share \*\* and are connected, and are connected differed.

[0034] Moreover, unlike what was reported to the paper, the maximum location of the excitation wavelength of an emitter or luminescence wavelength on the strength obtained by adding little boric acid suited the inclination shifted to

a long wavelength side. Incidentally, excitation wavelength is 246nm. 305nm Luminescence wavelength is 395nm. A peak is accepted in 490nm. The excitation and the emission spectrum of a sample which were obtained by drawing 3 are shown.

[0035] [an example 3] -- m= 0.005 shown in the example 3-1 of a table 1 - an example 3-4 about 2 (Sr1-m Eum) aluminum 6O11 by the same approach as said example 1, and 0. -- those samples were produced using the mixed sample which carried out weighing capacity with the value of 01, 0.025, and 0.05. moreover, it mentions later as an example 1 of a comparison -- as -- boric acid -- 5 wt% -- 2 aluminum 6O11 was compounded about the case (Sr0.995Eu0.005) where it adds.

[0036] the result of the powder X diffraction of the obtained sample -- the value of m -- being related -- 0.005-0.025 set and Sr2 aluminum 6O11 which belongs to monoclinic system is obtained -- receiving -- m= 0.05 \*\*\*\* -- the mixture of Sr2 aluminum 6O11 which consists of orthorhombic system besides monoclinic system was obtained. on the other hand -- the example 1 of a comparison -- setting -- boric acid -- 5 wt% -- in 2 (Sr0.995 Eu0.005) aluminum 6O11, it has checked that the single phase which consists of orthorhombic system was obtained by having added.

[0037] \*\* of drawing 4 and drawing 5 (a) About the excitation spectrum of 2 (Sr0.995 Eu0.005) aluminum 6O11 compounded by the existence of addition of boric acid, respectively, it is \*\* (b) of this drawing. The emission spectrum excited by 260nm ultraviolet rays is shown. At what does not add boric acid, the maximum luminescence wavelength is 513nm. At what became the yellowish green luminescent color fluorescent substance which is near, and added boric acid on the other hand, the maximum luminescence wavelength is 488nm. It becomes the bluish green luminescent color fluorescent substance which is near. The difference in such maximum luminescence wavelength is based on the difference in the crystal system of the new matter.

[0038] as being shown in the term of the example 4 of the [example 4] table 1 -- boric acid -- 5 wt% -- it added and the luminous object whose chemical composition type is 2 (Sr0.987 Eu0.005 Dy0.008) aluminum 6O11 was compounded by the same approach as said example 2. The obtained sample is a luminous object which belongs to orthorhombic system, and it checked having the maximum luminescence reinforcement near 487nm. Sr0.987 Eu0.005 Dy0.008 aluminum 2O4 of the example 2 of a comparison Compared with the luminescence reinforcement of a luminous object with chemical composition, with the luminous object obtained by this invention, the brightness after 3-hour progress was also high, and turned into twice [ about ] as many reinforcement as this.

[0039] In order to compare with the [example 1 of comparison] example 3-1, as shown in the term of the example 1 of a comparison of a table 1, 5 wt% boric acid was mixed and 2(Sr0.995 Eu0.005) aluminum 6O11 was compounded according to the same baking conditions as an example 2. The term of an example 3 explains excitation of the obtained sample, and the result of an emission spectrum.

[0040] as an example 2 of the [example 2 of comparison] comparison, it is shown in the term of the example 2 of a comparison of a table 1 -- as -- boric acid -- 5 wt% -- added Sr0.987 Eu0.005 Dy0.008 aluminum 2O4 The luminous object was compounded according to the same baking conditions as an example 2. Excitation and the measurement result of an emission spectrum to this sample is 360nm. It is 520nm by ultraviolet-rays excitation. It turned out that it becomes the yellowish green emitter which gives the maximum luminescence reinforcement near.

[0041]

[Effect of the Invention] While it is rich in a polychroism by controlling the addition of rare earth elements, such as boric acid or a europium, in a manufacture process according to the high brightness ulmin acid strontium luminous object of this invention so that clearly from the place explained in full detail above, the luminous object which can improve luminescence brightness and the decay characteristic (afterglow brightness and afterglow time amount) by leaps and bounds can be offered.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-63823

(P2000-63823A)

(43) 公開日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 9 K 11/64	CPM	C 0 9 K 11/64	CPM 4 H 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-247814

(22) 出願日 平成10年8月18日 (1998.8.18)

(71) 出願人 591107403

株式会社リード

神奈川県横浜市港北区新横浜2丁目18番13号

(72) 発明者 莫 平 凡

宮城県仙台市青葉区柏木3-6-4B-108

(72) 発明者 隅 田 幸 雄

宮城県亶理郡亶理町吉田字中原55-520

(74) 代理人 100072453

弁理士 林 宏 (外1名)

Fターム (参考) 4H001 XA08 XA13 XA38 YA63

(54) 【発明の名称】 高輝度アルミン酸ストロンチウム蓄光体

(57) 【要約】

【課題】 多色性に富み、化学的に安定な高輝度長残光性が飛躍的に向上した新規なアルミン酸ストロンチウム蓄光体を提供する。

【解決手段】 一般的に、組成式が、 $(\text{Sr}_{1-m}\text{Eu}_m)_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ 、または $(\text{Sr}_{1-m-k}\text{Eu}_m\text{Dy}_k)_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$  (但し、 $m$ 及び $k$ は、 $0 \leq m \leq 0.1$ 、 $0 < k \leq 0.1$  の範囲の数値) で表わされる単斜晶もしくは斜方晶系に属するアルミン酸ストロンチウム母結晶を含む高輝度蓄光体を提供する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】組成式が、 $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ で表わされる単斜晶系のアルミン酸ストロンチウム母結晶を含むことを特徴とする高輝度アルミン酸ストロンチウム蓄光体。

【請求項2】組成式が、 $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ で表わされる斜方晶系のアルミン酸ストロンチウム母結晶を含むことを特徴とする高輝度アルミン酸ストロンチウム蓄光体。

【請求項3】組成式が、 $(\text{Sr}_{1-m}\text{Eu}_m)_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ （式中、 $m$ は、 $0 < m < 0.03$ の範囲を満足する数値。）で表わされる単斜晶系アルミン酸ストロンチウムを含むことを特徴とする高輝度アルミン酸ストロンチウム蓄光体。

【請求項4】組成式が、 $(\text{Sr}_{1-m}\text{Eu}_m)_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ （式中、 $m$ は、 $0.05 < m \leq 0.1$ の範囲を満足する数値。）で表わされる斜方晶系アルミン酸ストロンチウムを含むことを特徴とする高輝度アルミン酸ストロンチウム蓄光体。

【請求項5】組成式が、 $(\text{Sr}_{1-m-k}\text{Eu}_m\text{Dy}_k)_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ （式中、 $m$ 、 $k$ は、それぞれ下記の範囲を満足する数値からなる。

$0 < m \leq 0.1$

$0 < k \leq 0.1$ ）

で表わされる単斜晶系および斜方晶系アルミン酸ストロンチウムを含むことを特徴とする高輝度アルミン酸ストロンチウム蓄光体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高輝度長残光性の新規なアルミン酸ストロンチウム蓄光体に関するものであり、更に詳しくは、耐候性に優れ、屋内や屋外、さらには水中などの暗所において、電子線などの高速度粒子エネルギー、X線、紫外線又は可視光、あるいはそれらの複数による励起によって、高輝度かつ長寿命の残光性を有し、特に輝度と残光性が飛躍的に向上した新規なアルミン酸ストロンチウム蓄光体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】蛍光体とは、粒子エネルギー、X線、光など、何らかの外部刺激によって励起され、発光するものを指すが、励起を停止した後も引き続き発光を持続することができる残光性（長寿命）の蛍光体を、ここでは「蓄光体」と呼ぶ。こうした蓄光体においては、省エネルギーや新エネルギーなどの観点から興味を持たれ、また表示の多様化や高機能化に伴って、多色化や高輝度化が図られているが、さらに実用的には耐候性、化学的安定性などが強く求められている。

【0003】無機蓄光体として、これまでに硫化物系とストロンチウムアルミン酸塩などの酸化物系の蛍光体が報告されている。硫化物系蛍光体には、例えば、青色発光の $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Bi}^{3+}$ 蛍光体、黄緑色発光の $\text{ZnS}:\text{Cu}^{3+}$ 蛍光体、赤色発光の $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{C}$

u蛍光体などが知られている。

【0004】Biを賦活した $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}$ 蛍光体は、化学的安定性に乏しいことから、合成における再現性が低く、輝度及び残光特性も十分でないため実用化されるに至っていない。また、Cuを賦活した $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}$ 蛍光体は、毒性物質であるCdを含んでおり、かつ輝度及び残光特性も不十分であることから、現在ではほとんど使用されていない。一方、Cuを賦活した $\text{ZnS}$ 蛍光体は、空气中（特に高温で）紫外線により容易に分解し、黒化するなどの問題点はあるが、安価である利点を活かして、現在時計の文字盤や避難誘導標識などとして屋内で使用されている。

【0005】一方、酸化物系蛍光体としては、例えば、ユウロピウムで賦活された化学式 $\text{AAI}_2\text{O}_4$ （ここで、Aはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムからなる。）で表わされるカリカスミ石類構造のアルカリ土類アルミン酸塩がある。また、これが残光性を示すことが、既にJournal of Electrochemical Society, 118巻6号930頁（1971年）において開示されている。ついで、日本特許第2,543,825号（1996年10月16日）には、 $\text{AAI}_2\text{O}_4$ で表わされる同形のジスプロシウムを添加した残光性酸化物蛍光体が表示されており、さらに高輝度となることが報告されている。

【0006】発光スクリーン用蛍光体の開発を目的として、特開昭58-213080号（1983年）では、化学式 $\text{A}_{1-m}\text{Eu}_m\text{Al}_q\text{O}_{1.5q+1}$ （式中のAは、ストロンチウムもしくは最大25モル%のカルシウムで置換したストロンチウム、 $m$ 及び $q$ は、 $0.00 \leq m \leq 0.1$ 及び $2 \leq q \leq 5$ の範囲の数値）に相当する組成のアルミン酸塩蛍光体の存在が開示されており、これは斜方晶系（単位格子： $a=24.75 \text{ \AA}$ ,  $b=4.88 \text{ \AA}$ ,  $c=8.47 \text{ \AA}$ ）からなる結晶相である。この蛍光体は、発光輝度の改善を目的として開発されたものであり、蛍光寿命のデータから判断すると、実用上の残光性は不十分なものである。

【0007】また、Smetsらの学術論文、Journal of Electrochemical Society, 136巻、7号、2119-2123頁（1989）において、 $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系には、既知の $4\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ に加えて、 $4\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と構造的に類似の $2\text{SrO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ が存在すると報告している。これらは、同じ斜方晶系で指数づけられ、 $2\text{SrO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ の単位格子は、 $a=22.13 \text{ \AA}$ ,  $b=4.88 \text{ \AA}$ ,  $c=8.42 \text{ \AA}$ であり、 $4\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ の単位格子は、 $a=24.785 \text{ \AA}$ ,  $b=4.886 \text{ \AA}$ ,  $c=8.487 \text{ \AA}$ と報告している。

【0008】米国特許第5,376,303号（1994年12月27日）には、一般式が、 $\text{AO} \cdot a(\text{Al}_{1-b}\text{B}_b)_2\text{O}_3 : c\text{Ln}$ （そのうち、 $0.5 \leq a \leq 10.0$ ,  $0 < b \leq 0.5$ ,  $0 < c \leq 0.2$ , AOは、 $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ 及

びZnOの群から選ばれる酸化物、LnはEuのほかはPr, Nd, Dy, Tmの群から選ばれた少なくとも一種の希土類金属元素)で表されるEu<sup>2+</sup>で賦活した長残光性アルカリ土類アルミン酸塩発光体の研究を報告している。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した既知の発光体とは化学組成を異にし、それによって、多色性に富み、さらに化学的に安定な高輝度長残光性が飛躍的に向上した新規なアルミン酸ストロンチウム蓄光体を提供するものである。

【0010】さらに具体的に説明すると、本発明者らは、これまでに述べたSrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系において、さらにSr:Al=1:3(モル比)からなる組成の新規化合物、Sr<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>11</sub>を合成できることを知見し、本発明を完成させたものである。これは、単斜晶系として指数づけできる結晶相で、かつ395nm付近に最大発光ピークを示す青紫色発光体である。また、上記発光体に対して一種以上の希土類元素の賦活などにより、輝度ならびに発光寿命が飛躍的に向上すること、さらには組成制御により最大発光波長の制御できる発光体の創製を期待して、各種合成実験を行った。

【0011】始めに、上記単斜晶相の結晶性、更には粒子形状や大きさを改善するため、ほう酸や塩化アンモニウムなど、数種のフラックスを添加した実験を重ねた。その結果、単斜晶系のSr<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>11</sub>に、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>ないしはB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した反応系では、斜方晶系として指数づけできる新たな相、Sr<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>11</sub>が合成されることを見出した。加えて、この相は、490nmに最大発光波長をもつ青緑色発光体であることを知見した。一方、単斜晶相であるSr<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>11</sub>にEu<sup>2+</sup>を賦活すると、その結晶系が斜方晶へ変化することがわかった。これは、反応系内に硼酸が存在するか否かに関わらない。また、Eu<sup>2+</sup>の添加量に依って発光色が、490nm \*



または、組成式が、



(但し、式中、m及びkは、 $0 \leq m \leq 0.1$ ,  $0 < k \leq 0.1$ の範囲を満足する数値からなる。)で表わされる単斜晶もしくは斜方晶系に属するアルミン酸ストロンチウム母結晶を含むことを特徴とするものである。

【0015】これまでに述べたように、本発明に係るアルミン酸ストロンチウム蓄光体は、その組成や構造が作製条件に敏感ではあるが、作製条件を精密制御することにより、以下の実施例に示すような所定の輝度、長残光性、発光色を実現することが可能であることを知見した。特に、硼酸を添加する場合、1回目の焼成は硼酸無※



の化学式で表わす化合物となる。これは単斜晶系に属し、格子定数が、a=15.579Å, b=8.462Å, c=8.789Å★50

\*の青緑色から515nmの黄緑色へと変化することを明らかにした。

【0012】前記Smetsらの学術論文においては、SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の反応系に、少量のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>あるいはH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を添加すると、4SrO・7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に構造が類似の2SrO・3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が合成されると報告している。いずれも斜方晶系に結晶化し、四面体4配位と八面体6配位の酸素酸多面体が頂点ないしは稜を共有しながら繋がる結晶構造を示すが、Kristallografiya, 25巻、938~943頁(1980年)で報告されているように、正確には異なった結晶構造である。こうした特徴は、マグネトプランバイト型結晶構造からなるBaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>などで例示されているように、基本的な副格子からなる骨格があり、組成の少しの変化によって副格子の積み重なり方が異なる。その結果、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にかわり、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の系で公知のように、磁性が変化するように全く違った光学的性質を備えるものと予測できる。

【0013】ちなみに、本発明で単斜晶相に微量の硼酸を加えて得られた斜方晶相は、a=24.719Å, b=4.899Å, c=8.518Åの格子定数をもつことから、Smetsらの技術とは異なる合成プロセスを経ることにより、新たに、化学組成はSr<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>11</sub>であり、その結晶構造は、a軸の大きさの違い(2~3Å)によって構造の詳細が議論されているように、稜を共有して繋がるAlO<sub>6</sub>6配位八面体の層の間に頂点を共有して繋がるAlO<sub>4</sub>4配位四面体からなる層が積み重なる層構造であると同定された。このように、合成プロセスの制御により、結晶構造が変り、そして物性としては、発光波長、輝度ならびに残光性の改善、耐熱性や耐水性およびその他の特性の制御が可能となることが材料設計的に予測できた。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】上述したところにより得られた本発明の高輝度アルミン酸ストロンチウム蓄光体は、一般的に、組成式が、

(1)

(2)

※しで合成し、単斜晶系からなる相をを合成して、2回目の焼成時においてフラックスとして作用する硼酸を加えると、最も高輝度と長残光性の斜方晶系からなる新たな蓄光体が得られるものである。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】本発明の高輝度長残光性アルミン酸ストロンチウム蓄光体は、母体構成成分として、一般式が、上記式(1)または上記式(2)の構成を有するアルミン酸ストロンチウム母結晶を含むものである。ただし、上記式(1)のうち、m=0のときは、

(1-1)

★, Beta=93.48°, V=1156.51Å<sup>3</sup>に結晶化する。さらに、この単斜晶相に、硼酸を添加して再焼成する場合、新たな

に、 $a=24.719\text{\AA}$ 、 $b=4.899\text{\AA}$ 、 $c=8.518\text{\AA}$ の格子定数をもつ斜方晶相が析出し、残光輝度の向上、並びに発光波長の設計制御ができる。例えば、最大発光波長は、395nm から490nmの発光体へと変化させることが可能である。

【0017】硼酸を0.1～0.5 wt%添加して焼成すると、斜方晶相と単斜晶相の割合がほぼ50%からなる混合相が得られ、1 wt%を添加して焼成すると、斜方晶相が80%以上を占めるようになる。さらに、硼酸の添加量を増やすにつれて、斜方晶の割合が増加し、3 wt%以上になると、斜方晶の $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$ の単一相を得ることができるようになる。硼酸を添加することなく焼成した場合、ユウロピウムの添加量に依存して、単斜相から斜方晶への結晶系の変化が認められる。ユウロピウムの添加量 $m$ が0.03モル以下では、単斜晶相のみが、 $0.03 \leq m \leq 0.05$ では、単斜晶相に加えて少量の斜方晶相が混在するようになり、 $m > 0.05$ では、斜方晶相の単一相となる。

【0018】発光色は、単斜晶相の場合には、最大発光波長が515nm 付近にある黄緑色となるのに対して、斜方晶相に変化するにつれ、最大発光波長が490nm 付近となる青緑色に変化する。従って、斜方晶相と単斜晶相の混合割合を任意に制御することによって、その発光色を、490nm から515nm へと自在に変化させた発光体を得ることが可能になる。

【0019】フラックスとして硼酸を用いた場合、斜方晶相からなる発光体を得られるが、硼酸と希土類元素との相対含有比、作製プロセスなどの諸要素に依存して、結晶相の結晶系と発光色が微妙に変化する。単一の斜方晶相の得られる組成範囲は、実施例などに示すように、特定の狭い範囲に限定される。斜方晶相の割合が80%を越える場合は、発光色は主として490nm を中心とする青緑色となるが、単斜晶相の割合が変化することにより、490～515nm の範囲にある発光体を設計することができる。

【0020】硼酸の添加量が、出発原料の総量に対して3 wt%以上の場合には、より安定な発光色（青緑色）が得られやすい。一方で、3 wt%未満では、単斜晶相と斜方晶相との混合相が形成し、励起後の経過時間によって発光色が徐々に変化する状況が実現する。例えば、励起直後の発光色は、513nm 付近の黄緑色であるが、約30秒を経過すると、490nm 付近の青緑色で発光するなどである。ともあれ、出発原料に対して0.1 wt%の硼酸を添加するのみで、結晶相を一部単斜晶系から斜方晶系へと変化させることができ、異なった発光色を得ることができる。本発明を完成させるために行った実験結果によれば、反応系における硼酸の有無は、生成する結晶の結晶構造（結晶の対称性の違いとして表現）に対して極めて敏感であることがわかった。

【0021】高輝度長残光性アルミン酸ストロンチウム

蓄光体に賦活される $\text{Eu}^{2+}$ の濃度を決定している前記 $m$ の値は、 $0 < m \leq 0.1$ 、好ましくは $0.001 < m \leq 0.06$ の範囲にあるのが適しており、0.0001未満では発光中心となるイオン量が少なくて目的の発光輝度が得られない欠点がある。また、0.1を超える大きな $m$ 値では、発光中心イオン間の相互作用に伴う「濃度消光」が起こるとともに、目的以外の化合物ができたり、原料の酸化物が残存するため、得られた蓄光体の輝度が著しく低下する。発光中心となる $\text{Eu}^{2+}$ の量は、蓄光体の輝度以外に、結晶形態や発光色にも影響を与える。特に、 $\text{Eu}$ と硼酸、または $(\text{Eu} + \text{Dy})$ と硼酸の相対含有率及び含有量の変化は、微妙に結晶形態と発光色に影響する。

【0022】共賦活剤の添加量は、 $0.0001 \leq k \leq 0.1$ 、好ましくは $0.001 \leq k \leq 0.05$ の範囲が適している。特に、複数の希土類元素を共用すると、高輝度長残光性の効果が大きくなる。

【0023】青緑色発光体を得るための焼成反応に用いたフラックスとして、最も好ましいのは硼酸である。しかし、硼酸を加えた場合、最大発光波長が490nm 付近に固定されてしまうので、他の発光色をもった発光体を得るには、硼酸を用いるのを避ける方が好ましい。前に述べたように、硼酸の有無によって、得られるアルミン酸ストロンチウムの結晶構造が異なってしまう。硼酸を加えて得られた斜方晶系の相は、同じ化学組成であっても、単斜晶相とは異なった歪んだ構造と考えられる。硼酸を過剰（例えば、18wt%以上）に用いると、一部ガラス相が生成し、発光輝度や残光性が顕著に損なわれる。適量の硼酸（3～8wt%程度）によって発光輝度や残光性を向上させることができる。

【0024】本発明の高輝度長残光性アルミン酸ストロンチウム蓄光体は、電子線、プラズマ、200～450nm の範囲の紫外線又は可視光、あるいはそれらの複数による励起後に、当該蓄光体を室温もしくは室温以上に加熱昇温するときに、熱ルミネッセンス（蛍光）を示すものである。

【0025】本発明において得られる蓄光体は、その特徴として、 $\text{Sr}/\text{Al} = 1/3$ （モル比）の化学組成からなる単斜晶系と斜方晶系とで指数付けられた結晶相であり、プロセス条件の最適化によって高輝度長残光性を示すものである。

【0026】本発明に係る高輝度長残光性アルミン酸ストロンチウム蓄光体は、次のようにして合成することができる。まず、蓄光体の主原料は、一般的に、 $\text{Sr}$ 元素を含む化合物、 $\text{Al}$ 元素を含む化合物、賦活剤の $\text{Eu}$ 元素を含む化合物及び $\text{Dy}$ 元素を含む化合物、すなわち、これらの元素を含む酸化物ないしはその焼成により容易に酸化物となり得る炭酸ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、塩化物などの塩の形で供給される。そして、前記組成式(1)または(2)の組成範囲となるように正確に秤量し、湿式もしくは乾式で十分混合したものを原料粉

末とする。

【0027】次いで、この混合粉末を 1000 kg/cm<sup>2</sup>までの圧力で加圧成型したものを、アルミ坩堝などの耐熱反応容器に配置し、水素含有不活性ガスの還元雰囲気中で 1000～1500℃、2～10時間の条件にて 1 回以上焼成する。また、焼成を 2 回以上反復して行う際には、1 回目の焼成は空気中でも良いが、最終焼成工程においては必ず還元雰囲気中で行う必要がある。硼酸を添加する場合には、予め硼酸無しで得られた単斜晶系生成物を細かく粉砕し、その後、適量の硼酸を混合して再焼成する。これらにより、所期の蓄光体を粉末状生成物として得る。

\*【0028】得られた蓄光体については、例えば、これをボールミルなどで 30 μm 以下に粉砕し、これをエステルモノマーと共に、蓄光体とエステルモノマーとが重量比で 1 : 2 に相当するよう均一混合し、次いで、これに開始剤を加え、シート状に成形して重合を行うことができる。

【0029】

【実施例】以下に実施例を示し、更に詳しくこの発明について説明する。

【実施例 1】 単斜晶系 Sr<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>11</sub>

【表 1】

		組成式	SrCO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
実施例 1		Sr <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	9.842	10.196		
実施例 3-1	m=0.005	(Sr <sub>0.995</sub> Eu <sub>0.005</sub> ) <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	9.793	10.196	0.058	
実施例 3-2	m=0.01	(Sr <sub>0.99</sub> Eu <sub>0.01</sub> ) <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	9.744	10.196	0.116	
実施例 3-3	m=0.025	(Sr <sub>0.975</sub> Eu <sub>0.025</sub> ) <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	9.596	10.196	0.293	
実施例 3-4	m=0.05	(Sr <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> ) <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	9.35	10.196	0.586	
実施例 4	H <sub>3</sub> B O <sub>3</sub> 5wt%	(Sr <sub>0.987</sub> Eu <sub>0.05</sub> Dy <sub>0.08</sub> ) <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	9.714	10.196	0.586	0.099
比較例 1	H <sub>3</sub> B O <sub>3</sub> 5wt%	Sr <sub>0.995</sub> Eu <sub>0.005</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9.793	6.797	0.058	
比較例 2	H <sub>3</sub> B O <sub>3</sub> 5wt%	Sr <sub>0.987</sub> Eu <sub>0.05</sub> Dy <sub>0.08</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9.714	6.797	0.058	0.099

【0030】原料粉末である SrCO<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を、表 1 の実施例 1 の項に示す所定比に秤量し、適量の蒸留水を加えてボールミルにて 20 時間湿式混合した。100℃で乾燥した混合粉末を、金型成型器に充填し、1000 kg/cm<sup>2</sup> の荷重で、直径 40mm φ の円板状に成型した。次いで、これをアルミナ坩堝に配置し、電気炉を用いて 3 % 水素含有アルゴンガス気流中、1400℃で 2 時間焼成した。炉内徐冷により回収された試料は、アルミナ乳鉢で細かく粉砕し、再び上記金型成型器により、1000kg/cm<sup>2</sup> の荷重で成型した後、一回目と同条件にて再焼成を施した。

【0031】得られた焼結体は、アルミナ乳鉢および乳鉢を用いて粉砕し、粉末 X 線回折に供した。粉末 X 線回折図形により、化学組成 Sr<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>11</sub> は単斜晶系に帰属する単一相として指数付けが可能であった。計算により求めた格子定数は、a=25.386 Å、b=5.193 Å、c=8.789 Å、β=93.48° となる。また、V=1156.51 Å<sup>3</sup> と求めた。図 1 の (a) として、試料の励起スペクトルを示す。また、246nm の紫外線により励起した試料の発光※50

※スペクトルを図 1 の (b) に示す。図より、最大発光強度を与えるピークは、395nm 付近に位置することがわかった。

【0032】【実施例 2】 斜方晶系 Sr<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 実施例 1 により合成された単斜晶相 Sr<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>11</sub> を細かく粉砕し、結晶成長を期待して、フラックスとして硼酸を 3 wt % 添加した後、3 % 水素含有アルゴンガス中、1400℃で 2 時間焼成を行った。図 2 に、得られた試料の Cu K α 線による粉末 X 線回折図形を示す。これは斜方晶系として指数付けが可能で、格子定数は、a=24.719 Å、b=4.899 Å、c=8.518 Å となった。また、単位胞体積 V=1031.516 Å<sup>3</sup> と求めた。

【0033】先に示した Smets らの学術論文において、SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系に少量の B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> あるいは H<sub>3</sub>B O<sub>3</sub> を添加すると、4 SrO · 7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に構造が類似する 2 SrO · 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が合成されることが報告されている。これらはいずれも斜方晶系で、格子定数及び単位胞体積は、2 SrO · 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合、a=22.13 Å、b=4.884 Å、c=8.42 Å、V=910.06 Å<sup>3</sup> であ

り、 $4\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  で、 $a=24.785\text{\AA}$ ,  $b=4.886\text{\AA}$ ,  $c=8.487\text{\AA}$ ,  $V=1027.77\text{\AA}^3$  となっている。したがって、本発明の実施例に関する実験で得られた化学組成  $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$  のデータは、上記論文のものと、特に  $a$  軸の長さが異なることから判断して、稜を共有して繋がる  $\text{AlO}_6$  6配位八面体層と頂点を共有して繋がる  $\text{AlO}_4$  4配位四面体層の数が異なった結晶構造からなるものであることが推測できる。

【0034】また、少量の硼酸を添加することにより得られた発光体の励起波長や発光波長の最大強度位置は、論文に報告されたものと異なり、長波長側にシフトする傾向にあった。ちなみに、励起波長は246nmと305nmに、発光波長は395nmと490nmにピークが認められる。図3に、得られた試料の励起および発光スペクトルを示す。

【0035】【実施例3】前記実施例1と同様の方法により、 $(\text{Sr}_{1-m}\text{Eu}_m)_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$  に関して、表1の実施例3-1～実施例3-4に示される、 $m=0.005$ 、 $0.01$ 、 $0.025$ 、 $0.05$ の値で秤量した混合試料を用い、それらの試料の作製を行った。また、比較例1として、後述するように硼酸を5 wt%添加した場合について  $(\text{Sr}_{0.995}\text{Eu}_{0.005})_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$  の合成を行った。

【0036】得られた試料の粉末X線回折の結果より、 $m$ の値に関し、 $0.005 \sim 0.025$  においては、単斜晶系に帰属する  $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$  が得られるのに対し、 $m=0.05$  では、単斜晶系のほか、斜方晶系からなる  $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$  の混合物が得られた。一方、比較例1においては、硼酸を5 wt%添加したことにより  $(\text{Sr}_{0.995}\text{Eu}_{0.005})_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$  において、斜方晶系からなる単一相の得られることが確認できた。

【0037】図4及び図5の各(a)に、それぞれ硼酸の添加の有無により合成された  $(\text{Sr}_{0.995}\text{Eu}_{0.005})_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$  の励起スペクトルを、同図の各(b)に260nmの紫外線により励起された発光スペクトルを示す。硼酸を添加しないものでは、最大発光波長が513nm付近にある黄緑発光色蛍光体となり、一方、硼酸を添加したものでは、最大発光波長が488nm付近にある青緑発光色蛍光体となる。こうした最大発光波長の違いは、新規物質の結晶系の違いに基づくものである。

【0038】【実施例4】表1の実施例4の項に示す通り、硼酸を5 wt%添加し、化学組成式が  $(\text{Sr}_{0.987}\text{Eu}_{0.005}\text{Dy}_{0.008})_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$  である蓄光体を前記実施例2と同様の方法により合成した。得られた試料は斜方晶系に帰属する蓄光体であり、487nm付近に最大

発光強度を有することを確認した。比較例2の  $\text{Sr}_{0.987}\text{Eu}_{0.005}\text{Dy}_{0.008}\text{Al}_2\text{O}_4$  の化学組成をもつ蓄光体の発光強度に比べ、本発明で得られた蓄光体では、3時間経過後の輝度も高く、約2倍の強度となった。

【0039】【比較例1】実施例3-1と比較するために、表1の比較例1の項に示すように、5 wt%の硼酸を混合し、実施例2と同様の焼成条件により  $(\text{Sr}_{0.995}\text{Eu}_{0.005})_2\text{Al}_6\text{O}_{11}$  を合成した。得られた試料の励起及び発光スペクトルの結果は、実施例3の項で説明している。

【0040】【比較例2】比較例2として、表1の比較例2の項に示すように、硼酸を5 wt%添加した  $\text{Sr}_{0.987}\text{Eu}_{0.005}\text{Dy}_{0.008}\text{Al}_2\text{O}_4$  の蓄光体を、実施例2と同様の焼成条件により合成した。励起及び発光スペクトルの測定結果から、この試料は、360nmの紫外線励起により520nm付近に最大発光強度を与える黄緑色発光体となることがわかった。

【0041】

【発明の効果】以上に詳述したところから明らかなように、本発明の高輝度アルミン酸ストロンチウム蓄光体によれば、製造プロセスにおいて硼酸あるいはユウロピウムなどの希土類元素の添加量を制御することにより、多色性に富むと共に、発光輝度や残光特性（残光輝度と残光時間）を飛躍的に改善できる蓄光体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は、本発明の実施例1の発光体の励起スペクトル（モニター：395nm）を示し、(b)は、同実施例の発光体の発光スペクトル（モニター：246nm）を示すグラフである。

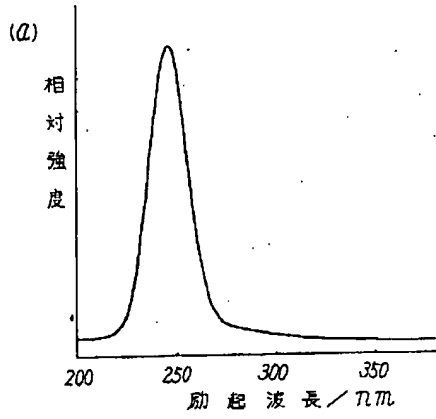
【図2】本発明の実施例2の発光体の粉末X線回折図形を示す線図である。

【図3】(a)は、本発明の実施例2の発光体の励起スペクトル（モニター：490nm）を示し、(b)は同実施例の発光体の発光スペクトル（モニター：246nm）を示すグラフである。

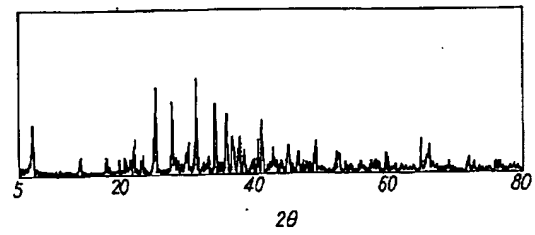
【図4】(a)は、本発明の実施例3の発光体（ $m=0.005$ ）の励起スペクトル（モニター：513nm）を示し、(b)は、同実施例の発光体（ $m=0.005$ ）の発光スペクトル（モニター：260nm）を示すグラフである。

【図5】(a)比較例1の発光体の励起スペクトル（モニター：488nm）を示し、(b)は、同発光体の発光スペクトル（モニター：260nm）を示すグラフである。

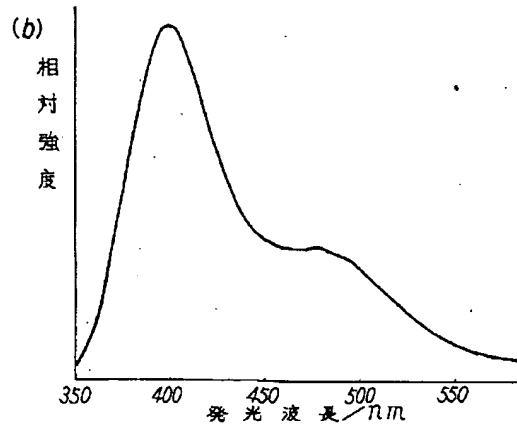
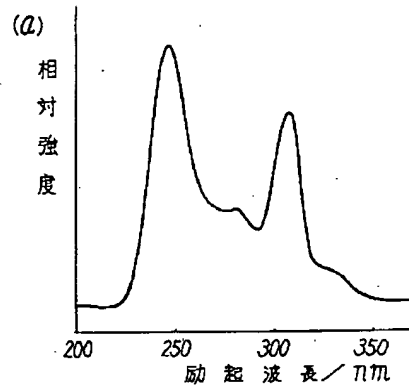
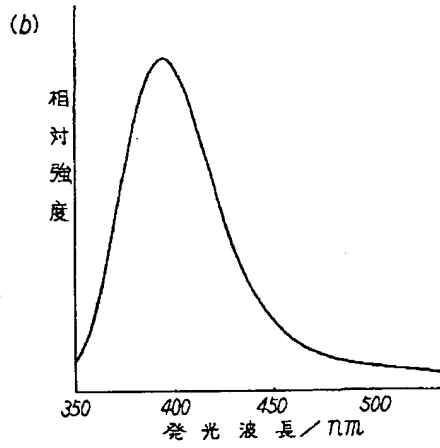
【図1】



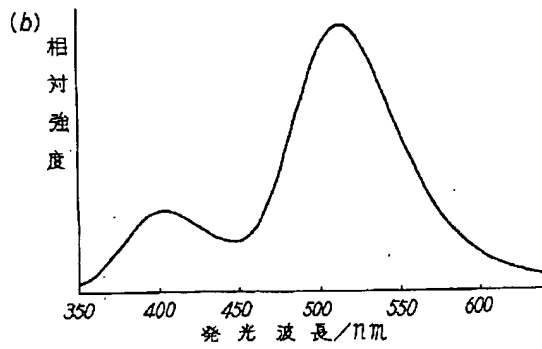
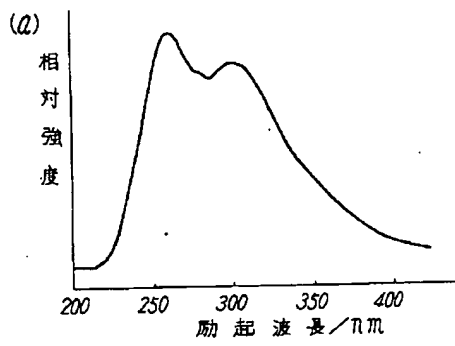
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

